PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 61064753 A

(43) Date of publication of application: 03.04.86

(51) Int. CI

C08L 83/06 C08K 5/54

(21) Application number: 59186929

(22) Date of filing: 06.09.84

(71) Applicant:

SHIN ETSU CHEM CO LTD

(72) Inventor:

ARAI MASATOSHI INOUE TAKEO YOKOO KOJI

(54) ROOM TEMPERATURE-CURABLE ORGANOSILOXANE COMPOSITON

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the titled compsn. having improved adhesion to various substrates, consisting of a diorganopolysiloxane, an org. Si compd., a thio urethane compd., a filler and a curing catalyst.

CONSTITUTION: A mercaptoorganosilane of the formula [wherein R¹ is a bivalent hydrocarbon group; R², R³ are each a 1W20C (un)substituted monovalent hydro carbon group; N IS 0W2] is reacted with a polyisocyanate at 50W70°C to obtain a thiourethane compd. (B). 0.1W25pts.wt. organosilicon compd. (A) contg. at least two hydrolyzable groups attached to a Si atom (e.g. methyl tributanoximesilane), 0.05W10pts.wt. component B, 1W400pts.wt. filler (C) (e.g. fumed silica) and 0W5pts.wt. curing catalyst (D) (e.g. 2-ethyloctoate) are blended with 100pts.wt. diorganopolysiloxane (E) having terminals blocked with OH groups and a viscosity of 100W1,000,000cp at 25°C.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

$$R^{3}_{n}$$

$$HS-R^{2}-Si(OR^{3})_{3-n}$$

⑬日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭61-64753

@Int_Cl_4

紐別記号

庁内整理番号

❷公開 昭和61年(1986)4月3日

C 08 L 83/06 5/54

CAM

7016-4J 6681-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

室温硬化性オルガノシロキサン組成物 会発明の名称

> 願 昭59-186929 ②特

> > 俊

E

四出 顧 昭59(1984)9月6日

井 砂発 明 者 荒

⑦発

明 老

安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコ

ーン電子材料技術研究所内

⑦発 明 井 Ŀ 安中市磯部2丁目13番1号

信越化学工業株式会社シリコ

夫

ーン電子材料技術研究所内

次

ーン電子材料技術研究所内

安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコ

信越化学工業株式会社 ①出 願 人

東京都千代田区大手町2丁目6番1号

弁理士 山本 亮一 四代 理 人

1. 発明の名称

豊福硬化性オルガノシロキチン組成物

- 2. 特許納求の報酬
 - 1. 人) 分子鮮阿宋州が水散基で封領されたジオル 100金乗艦 ガノボリレロキサン
 - B) 分子中にけい素原子に統合する加水分解可 能な基を少なくとも2銀有する有限けい罪化 0.1~25 管衛縣

R²n

ロ) イ) 一般式 HS-R-S1(OR*),-n (こと 仁 R¹ は 2 佰炭化水塩茶、 R² 、 R³ は 関称ま たは異様の炭素数1~20の非嚢後または衰 機 1 紙炭化水素高、 n は 0 、 1 または 2)で 乐されるメルカプトオルガノレランとロ) ポ タイソレアホート猫とを反応させて得られた ナオウレイン化合物 0.05~10智量部

D)充戦制

2) 硬化用效镁

とからなることを特徴とする裏温硬化性オルガ ノシロキチン組成物。

2 メルカプトオルガノシランが

HBOR。OH。OH。Bi(OOH。)。 である特許請 東の範囲祭!項記載の霊胤硬化性オルガノレロ キサン組成物。

3. メルカプトオルガノシランが、

H8 OH, OH, Bi(OC, H,), である雑許請求の 能勝割1項記載の意義後化性オルガノレロキナ

ポタイソレアホート無が恥防族ポサイソレア **ネート化合物または服防族基を有する芳香族ポ** リイソレアネート化合物から遊択されたもので ある特許請求の範囲第1項記載の意義硬化性オ レガノシロキチン組成物。

3. 発明の辞刊な説明

(税や上の利用分野)

本税明は重視硬化性オルガノ シロキサン組成物、 特には各種無材に対する複類性の改良された重量 硬化性オルガノシロキサン組成物に関するもので ある。

(従来の技術)

窓単で純化してゴム状態性体に変化する。いわゆる紫緑硬化型のオルガノレロキサン紙成物については神々の組成からたるものが知られており、これらの家科研化性オルガノレロキサン醚成物(以下及TV組織物と略記する)から得られる硬化ゴムは他の有機基ゴムに比較してすぐれた耐候性、耐久性、耐熱性、耐寒性を具備することから様々の分野で広く使用されている。しかし、この表TV組成物については被兼剤となる各種基材に対する機合性がわるいために、この使用に当つては基材表面を予じめブライマーで独身をしておくことが

必要とされているが、これには対象とする基材の 種和によつてプライマーを選択する必要があるし、 その使布作者の爆雑性、さらには基材の種類によ つてはプライマー処理によつて基材表面にクラッ クが発生し、基材の角度低下を招くことがあると いう不知がある。

そのため、このRTV組成物に接続助為、接着 以上制を添加するという方法も提案されているが、 後衛向上科としてアミノレランなどのようなカー ボンファンクレヨナルレランを配合するという方 法には耐水接着性が劣るという不利があり、イソ レアヌレートにレラン化合物を付加させた推動助 利を維加するという方法(特公昭58-14701 号公得事限)には接着効果が充分ではないという 欠点がある。

(発明の構成)

本希明はこのような不利を影決した接着性の改 良された総合型のRTY組成物に除するものであ

り、これはA)分子規約末線が水較高で封鎖されたジオルガノボリンロキャン100章希配。B)分子中にけい緊原子に総合した加水分解可能基を少なくとも2個有する有機けい悪化合物0.1~

Rn

25 世代 (OR) - P (OR) - P (OR

すなわち、本税明報らは総合復RTV観成物の 接着性向上策について様々検討した結果、上記し たようなメルカプトオルガノレランとポリイソレ アネートとの反応生成物であるテオウレタン化合 物を使着向上刺として像加するとこのRTV組成 物のガラス、プラステックなどの裏材面に対する 慢慢性が顕著に改善され、耐水接着性もすぐれた ものになるということを見出し、このテオッレチ ンの種類、添加量、合成法などについての研究を 進めて本発明を完成させた。

本発明の趣成物を構成する人)成分としてのひ オルガノボリレロキチンは従来からシリコーンゴ ムの主原料として公知のものであり、これにはそ の分子質調末機が水酸基で封鎖されたセオルガノ ボリレロキサンであれば存々のものを使用するこ とができる。このシオルガノボリレロキサンにお けるけい素原子に転合する有機基の種類には特に 制限はなく、これにはメチル薬、エチル薬、プロ ドル茶、ブテル系等のアルキルに、プロ ルボ、レクロヘキレル系等のレクロアルキル本、 ビエル路、アリル系等のアルケエル英、フェエル ボ、トリル茶、ナフテル系等のアリール茶、2 ~

特開昭61-64753(3)

フエユルエテル茶等のアラルキル花、メトキレ茶、 エトキシ茶。プロポキシ英等のアルコキシ茶、あ るいはこれらの名の水場原子の一部もしくは全部 が坩堝原子等のハロゲン製子やアミノ基等で散検 された基質を例示することができる。このひまん ガノボリシロキチンは25℃において100~ 1.000,00008、併ましくは1.000~ 5 0.0 0 0 c8 の粘度を育するような重合度のも のであることがよく、これは誰ひオルガノボリン ロキサンがし00c8(25℃)以下の粘度を有 するものである場合には物理的物度にすぐれた感 1.000,000 08 (25℃)以上のものである 場合には、これを含む組成物の粘度が高くなりす ぎ、結果として組成物の使用時における作業性が 悪くなるからである。

また、B) 成分としての有機けい悪化合物は詰 組成物を硬化させるために必須の成分とされるも のであり、このものは1分子中にけい転換子に抜合する加水分解可能な無を少なくとも2個有することが必要とされる。この加水分解可能な無たしては、例えばアセトキレ系、オクタノイルオキレ系、ペンゾイルオキレ基等のアレロキレ茶、ひょテルケトオキレム基、メテルエテルケトオキレム基、メテルエテルケトオキレム基、プロボキレ系等のアレコキレ系、イソプロペニルオキレ為、1ーエテルー2014年ルアミノ高、ウエテルアミノ系のアミノキレ系、ログチャレス、ファレンを導のアミノキレ系、ドーメテルマミトアミド系、ドーメテルベンズアミド系等のアミノキレ系によったができる。

この3) 既分である有機けい 素化合物はその分子中に開記したような加水分解可能な基を少なく とも2個有することが必須とされるほかは毎に制

限はなく、けい素菓子には加水分解可能な素以外の茶が結合していても、またその分子構造は シランまたは シロキャン構造のいずれであつても 重領状、 おちに シロキャン構造のものにあつては 重領状、 分岐 質状あるいは 環状いずれでもよい。 上記した 加水分解可能な基以外の基としては、 メテル基、 エテル基、 プロペンテル基、 ンクロペンテル基、 シクロペンテル基、 シクロペンテル基、 シクロペンテル表、 シクロペンテル系、 フェニルス・ リルス、 ファルス等の アリールス、 フェニルス・ リルス、 ファルス カッカールス スーフェニルエテル系等の アラルキルモ、

CH_a C=N+CH_a + CH_a + CH_a CH_a C=N+CH_a + CH_a + CH

ン以子等で対象された高等を例示することができる。 なお、これらはその使用に扱しては必ずしも 1 根如のみに限定されるものではなく、 2 身もし

本税明の総成物を表成するの)成分としてのチョウレチン化合物は上記したA)、B)成分を主材とするRTV網収的の検責性を改善するための検責性の上前とされるものであるが、これはイ)

Rn

一約式 H8-R¹-81(OR¹)_{3-D}で示され、R¹はメ テレン素、エテレン英、プロビレン基などの 2 係 炭化水素素、R¹、R¹はメテル基、エテル基、プ ロビル基などのアルキル基、ビニル基、アリル基 などのアルケニル基、フエニル基、トリル基などのアラール

こ s に使用される J ルカプトオルガノ レランと しては

HSCH, CH, CH, SI(OCH,), HSCH, CH, SI(OC, H,), HSCH, CH, SI(OC, H,),

OH。
1
H8 OH。OH。OH。OH。B1 (O OH。)。
(OH。)。
1
H8 OH。OH。OH。 B1 (O OH。)
などが何示され、ボタインシアネート語としては
MOOー(OH。)。-MOO、

(日本ボリウレタン工章(株)製商品名、 モリオネート以で)

【日本ポリウレタン工党 (株) 製商品名、 ミリオネートMR200 】

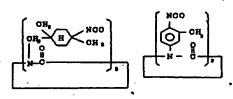
〔住次パイエルウレタン(は)製商品名。 スミピユール)_、

$$OH^{2}OH^{2}O - \left\{OH^{2}O - O - N - O - NCO \right\}^{2}$$

$$OH^{2}OH^{2}OH^{2}O - O - N - O - NCO$$

【日本ポリウレタン工章(株)與糖品名。 コロネートひ)

(住水パイエルカレチン(株)緊痛品名、スモジユールHT)



たどが例示されるが、このメルカプトオルガノレ ランとボリイソレアホートとの反応比(NOO/SE) は 0.8以下、1.2以上とするとこの反応物を保加 したものの投表性が劣るようになるので、これは 0.8~1.2の範囲とすることがよい。また、この すず系触機はウレタン反応に使用されているもの とすればよく、これにはひプチルすずひラウレー ト・ひプチルすずひオクトエート、ひプチルすず

ボリステレンビーズ、アクリルビーズ等をあげることができる。このD) 成分の使用量は前記A) 成分100世級部に対して、1~400世級部、計ましくは50~150年前部の範囲とされる。これは該使用度が1数量部来渡ではこの組成物から得られる硬化物 かか 一方それが400世紀第七郎と見てのであるとなり、一方それが400世紀第七郎とはことが開業となるからである。

また、 B) 政分である硬化用触線としては従来からこの行の相似物に使用されている種々のものを使用することができ、これには約-2-エテルオクトエート、 ひブテルすずオクトエート、 ひブテルすずひラウレート、 ブテルすずー 2 -エテルへ キソエート、 女の ハキソエート、 マンガンー 2 -エテルへキソエート、 オブリル鏡

ひアセテート、ひブテルすずひ 2 - エテルヘキソ エートなどが例示される。

大名、このテオウレチン化合物の配合数は前記した人) 取分100事業部に対し、0.05事業部 来論では本発明組成物の授業性改存が充分でなく、10事業部以上とすると接着性が向上しないばかりか、経済的に無駄となるので、0.05~10章 量都の範囲、好ましくは0.5~5章単都とすることがよい。

きらにD)成分としての充取納としては、例えば循環質とうか。このとうかの表面をヘキサメテルというデンあるいは選択とメテルとロキサン等で処理を施した処理とうか、抗でんとうか、石英、けいそう主、数化テタン、数化アルミニウム、動化的、被化鉄、カーボンブラック、ベントナイト、グラファイト、放破カルとウム、マイカ、クレイ、ガラスビーズ、ガラスマイクロバルーン、シラスパルーン、ガラス映像、ボリ塩化ビニルビーズ、

第一十ず、ナフテン献すず、オレイン献すず、ブ チル酸すず、ナフテン酸チタン、ナフテン粧亜鉛、 ナフテン紳コパルト、ステアリン衆塾鉛などの有 幾カルボン前の金黒塩、テトラブテルテタネート、 ナトラー 2 ーエチルヘキシルチタネート、トリエ タノールアミンテタネート、テトラしイソプロペ ニルオキシ)テクネートなどの有機テタン酸エス テル、オルガノレロキシチテン、メーカルポニル ナタンなどの有機テタン化合物、アルコキシアル 1二ウム化合物、8一アミノプロピルトリエトル レシラン、N-(トリメトキレシリルプロピル) エチレンひてもンなどのアミノアルキル条鉄換で ルコキレシラン、ヘキレルアミン、リン酸ドデレ ルアもソなどのアもソ化合物およびその様、ペン ひんトリエチルアンモニウムアセテートなどの気 4級アンモニウム塩、酢炒カリウム、酢飽ナ トリ ウム、しゆう使りナウムなどのアルカリ全畝の低 級物助動塩、ひメナルヒドロキレルアミン、ひエ

チルヒドロキレルアミンなどのひアルキルヒドロ キレルアミン、式

$$\begin{array}{c}
\left(OH^{3}\right)^{3} \\
OH^{3}
\end{array}$$

$$O=N+OH^{3} + \frac{3}{2} 87 \left(OOH^{3}\right)^{3}$$

などのグアニッツ化合物およびグアニッル基合有 レランもしくはシロキサンなどをあげることがで きるが、これらはその使用に取しては1時間に限 定されず2乗もしくはそれ以上の混合物として使 用してもよい。

この B) 成分は前記した B) 成分である有機けい素化合物の素質、特には該化合物中のけい素原子に結合する加水分解可能な高の種類如何によっては全く使用したくてもよいが、これは該使用量

ようになるほか、原みのあるものの場合には深部まで均一に硬化させることが開機となり、逆に多すぎると皮膜形成に要する時間が極端に疑かくなり作電面において無々の不包含を含たすようになり、また得られる硬化物 かかか 耐配した A) 成分100 散量部に対し 0.01~5 散析部、行ましくは 0.1~3 散射の衝倒とされる。
本発明の組成物は上記した A)~3) 政分を提

があまりにも少なすぎると純化に長時間を築する

本発明の組収物は上記した人) ~ B) 収分を提合することによつて得られるが、この提合は従来公知の複合手段で行えばよく、これには前記の人)、B)、D) およびB) 成分を予じめ均一に程合したのち、これにC) 収分を添加するという方法をとることがよい。なお、この戦成物は満常カートリッジやチューブなどの密閉容器中に充塡し、使用時に容器から押出して使用する、いわゆる一般複として供給すればよいが、これは硬化性

のオルガノシロキサン成分と晩化期を含む成分と を別包装として使用直的にこれらを複合して使用 する二枚型としてもよい。なお、本発明で使用さ れる組成物には必要に応じて可顕和、無料等の者 色柄、雑燃性付与剤、テキソトロビー剤、防菌、 防バイ剤、アミノ素、エポキシ素、チオール素な どを有する、いわゆるカーボンファンクショナル シラン等の接着向上新等の所定数を本発明の目的 を限容しない範囲で適宜添加配合することは何ら 差支えない。

つぎに本税明の参考例、実施例および比較例を あげるが、各例中の「部」はすべて「専帯部」を 示したものであり、粘度は25℃での制定値を承 したものである。

· おお餅(チオウレダン化合物の合取)

投件群、撤収計、退航局知器、施下ロートおよび軟機領要ガス導入費を取りつけたガラス製フラスコにトルエン80g、レプテルマギロオクトエ

ート1.0 多を仕込み、予じめ作成しておいた r ーメルカプトプロピルトリメトキシレラン 1 4 5 8 とイソレアネート化合物・ミリオネートMRー200(日本ボリウレタン社製商品名、NC 0合有者 3 1 %、

との複合物を演下ロートから徐々に満下したところ、発熱反応によつてフラスコ内機は5分後に 50℃に上昇した。内程を50~60℃にコントロールしてこの減下を1時間で終了させたのち、 50~60℃で2時間加熱熱成を行かったところ、 粘稠な板体が得られたが、このものは分析の納果 次式

A : -S-0, H4 81 (0 0H4),

(以下 A は) 級の意味に使用する) で示されるチオウレタン(チオウレタン | と略記 する)であることが確認された。

また、上記におけるイソレアネートの舞蹈、社。 メルカプトオルガノレラン、すず触媒、トルエン の数を得り表に示したように変化させてテオウレ タンを合成したところ、テオウレタン B ~ ¶が得 られた。

	X Epana IL	8.0	100	3.7	0.5	9 🕈	K
	11 212 4 24 24 X 21 11 - 40TC	11.8	100	† \$	0.6	1 \$	Ą
•	⊼ { p = - & BT	125	100	8.8	9.0	53	A
	704-1	1 3.2	001	29	9.0	24	•
	19 # 4-+ MT	33.6	100	187	1.0	88	-
	インンアネート記念物(編 品 名)	4-*144}	食部業を	1-1847170E819	27frtf0x7f x-t (n	- × × = ×	チオクレテン化合物(AG)

(牛奴物=チオウレタン化合物)

実施例 2

分子顧問末端が水散高で封領された、粘度が
20,00008のログチルボリレロキサン100
部に短霜費シリカ20部を加えてベースコンパウンドを作り、これにロブチルヤザシオクトエート
0.2部、メチルトリプタノキシ人シラン5部および
参考例で得た各種のテオワレタン化合物1.5部を
添加して均一に混合して第2表に示したRTV組
或物1~6を作成し、これらを密閉容器中に密閉保存した。

また比較のため上記におけるテオウレチン化合物に代えてメルカプトオルガノレランまたはイン シアネートを添加して都2表に示したRTV組収 物7~12を作成し、これらも密閉容器中に密封 保存した。

			,-	(F		69	•	収									
/				¥K	農	•					퐈		35	*			
184 184		-	~			*	2 3 4 5 6	\$9		7	7 8 9 10 11 12	6	<u> </u>	0	=		~
ペースコンパワンド (数)	a			l	1			-	1 10								
メチャトタブタノキンム シラン (類)	<u> </u>								S								
079479°049 1 x-1	<u>, 8</u>								0.2		ļ						
チャシンテン化合物 本	¥	=	-	-	<u></u> ·	= "	1 1 1 1 1	=			1	'	- -	-	1		ı
	8	1	ĺ		1.5										ĺ		
元宏睿智能	¥	1	١	1		1	1	j		7	2	I		×	-		=
100 100 100 100 100 100 100 100 100 100	<u>a</u>									; !			1				
	1	l	۱	l	Į	١	١		l	l		l	ŀ	l	١	ł	l

(胜) 比较俗即朝

... RECH" CH" CH" BT (O CH")" "

 $\frac{1}{18}$... $\frac{1}{18}$ M $\frac{1}{18}$ OH, $\frac{1}{18}$ OH, $\frac{1}{18}$ B1 (OG, $\frac{1}{18}$ H,),

K ... H'NO" H' OH' OH' CH' 81 (O H')'

X … ミリオネート MR-200(耐出)

豆 … コロネートン

(")

准 … スミジユール HT

1 -)

つぎに上記で得たRTV組成物1~12を50m×80m×5mのガラス板、アクリル制限板上に使布厚が5mとなるように使布したのち、28で、60%RHの短盤短銭精中に入れて7日間で硬化させて試験体を作成し、これらの初期および50での個水中に5日間浸渍後の授券性をしらべたところ、つぎの第3要に示したとおりの納来が得られた。

領 3 表

	期成物	対ガラス	接着性	対アクリルド	的接着性
	Æ	初期	授水役	柳柳	浸水後
	1	A	A'	A	٨
狐	2		A		A
	3		A		٨
舞	4	A	A		A
91	5		A	Α.	
	6		٨		A
	7	В	o	C	O
比	8	A	В	c	o
•	9		В	0	o
較	10	O	0	0	a ·
94	11	a	0	0	o
	12	a	C	0	0

(註) 接着性評価 A…強同に接着

B…使着しているが強く引張ると制能

0 …容易に網難

實施例 2

実施例1で作成したペースコンパウンドに第4 表に示したような各種協加物を配合してRTV組 成物13~21を作り、これらを密閉容器中に密 射保存したのち、実施例1と同様に処理してその ガラス板、アクリル制限板との接着性をしらべた ところ、第4表に併配したような結果が得られた。

1/	- 1			<u>-</u>	,			麗					校 解			H
/	'	ハーメコンベ	stalgtelauus>	24m+9477	1561246	UTFRT FUAT	(GB,)-O=N	919-2-si 794-1	*****		大农窑智慧		ガラス		M 7 9 8	章
¥	/	ンパウンド (編)	14VV7V (85)	イップロペノキシ (部)	トキレジカン (語)	オクトエート (路)	CH3 >N-C=NC, H, 81(00H, 1, CH5)	エチをへもひを (番)	ン化合物 体	都加拿 (那)	Ä	本四章 (称)	66 IA	漢木類	1000	30 米
₩.	13	110	s	-	ı	0.2	1	1	-	1.5			<	<	4	<
提	=	110	•	3	1	J	0.5	'	-	1.5			4	<	4	4
5	1.5	110	-	1	+	ı	ı	1.0	-	1.6			<	<	<	<
	=	91	50	ı	ı	g 2		ı	,	1	*	1.5	0	v	0	υ
开放电	13	110	80	1	1	0.2	1	ı	1	ı	=	1.5	•	0	O	8
	8	110	1	10	1	1	9.0	1	ı	ı	묫	1.5	0	ь	о	0
	6.	9	'	•	1	1	9. O	,	1	1	-	1.5	n	O	υ	0
	22	=	'	<u>'</u>	+	,	1	1.0	•	ı	=	 8:	0	0	0	0
	2	=	<u> </u>		-	1	1	2	'		=	5.	m	0	0	0

—433—